

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-319728

(43)Date of publication of application : 21.11.2000

(51)Int.Cl. C21D 9/46
C22C 38/00
C22C 38/28
H01J 9/14

(21)Application number : 11-127704

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD
MATSUSHITA ELECTRONICS
INDUSTRY CORP

(22)Date of filing : 07.05.1999

(72)Inventor : KITA ISATO
AOKI MASAHIRO
TSUGE SHINJI
ADACHI KAZUHIKO
ARIMOTO NOZOMI

(54) MANUFACTURE OF METAL SHEET FOR SHADOW MASK

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stable and inexpensive means for manufacturing a high performance metal sheet for shadow mask, causing no warpage even after etching.

SOLUTION: Annealing at 550-650° C ultimate sheet temperature is applied to a metal sheet for shadow mask after cold rolling or shape straightening. In this case, it is preferable that the metal sheet for shadow mask is constituted of a stainless steel having a chemical composition which consists of 9-20% Cr, ≤0.15% C, 0-1.0% Mn, 0-0.2% Ti, 0-1.0% Si, 0-1.0% Al, and the balance Fe with inevitable impurities and in which the contents of P and S among the inevitable impurities are regulated to ≤0.05% and ≤0.03%, respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-319728
(P2000-319728A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参考)
C 2 1 D 9/46		C 2 1 D 9/46	P 4 K 0 3 7
C 2 2 C 38/00	3 0 2	C 2 2 C 38/00	3 0 2 R 5 C 0 2 7
38/28		38/28	
H 0 1 J 9/14		H 0 1 J 9/14	G

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-127704

(22) 出願日 平成11年5月7日 (1999. 5. 7)

(71) 出願人 000002118
住友金属工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(71) 出願人 000005843
松下電子工業株式会社
大阪府高槻市幸町1番1号
(72) 発明者 喜多 勇人
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
住友金属工業株式会社内
(74) 代理人 100088270
弁理士 今井 毅

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シャドウマスク用金属板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 エッチング加工後にも反りを生じない高性能のシャドウマスク用金属板を安価でかつ安定した製造手段を提供する。

【解決手段】 冷間圧延もしくは形状矯正を施した後のシャドウマスク用金属板に、板温到達温度が550～650℃の焼鈍を施す。この場合、シャドウマスク用金属板を、「Cr：9～20%，C：0.15%以下，Mn：0～1.0%，Ti：0～0.2%，Si：0～1.0%，Al：0～1.0%を含むと共に残部がFe及び不可避免の不純物から成り、かつ不可避免の不純物のうちのP及びSの含有量がそれぞれP：0.05%以下，S：0.03%以下を満足する化学組成のステンレス鋼」で構成するのが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 冷間圧延もしくは形状矯正を施した後のシャドウマスク用金属板に、板温到達温度が550～650℃の焼鈍を施すことを特徴とする、エッチング加工

Cr: 9～20%, C: 0.15%以下, Mn: 0～1.0%,
Ti: 0～0.2%, Si: 0～1.0%, Al: 0～1.0%

を含むと共に残部がFe及び不可避免の不純物から成り、かつ不可避免の不純物のうちのP及びSの含有量がそれぞれP: 0.05%以下, S: 0.03%以下

を満足する化学組成のステンレス鋼で構成されることを特徴とする、請求項1記載のエッチング加工後に反りを生じないシャドウマスク用金属板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、エッチング加工後に反りを生じないシャドウマスク用金属板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術及びその課題】 テレビジョン受像機等のカラーブラウン管を構成する主部品として“電子銃”、“電子ビームを映像化蛍光面”及び“色選別電極としてのシャドウマスク”が挙げられるが、このシャドウマスクには一般に0.3mm以下の金属薄板に多数の微細孔を規則正しくかつ精密に穿孔加工したものが適用されている。

【0003】 なお、上述したシャドウマスク用金属薄板の材質としては低炭素アルミキルド鋼（以降、単に「低炭素鋼」と記す）やFe-Niインバー合金（以降、単に「インバー合金」と記す）が適用されてきたが、その他にも1.0～4.0%（以降、成分割合を表す%は重量%とする）のCuを含むFe系材料（特開昭63-255340号公報）や、微量のNi, Mo, W, B等を含む低炭素アルミキルド鋼から成る材料に関する提案もなされている。

【0004】 シャドウマスク用金属薄板に微細孔を穿設するには、金属の腐食溶解現象を利用したフォトエッチング加工法を用いるのが一般的である。フォトエッチング加工法は

a) 金属薄板を脱脂洗浄し、その表面に感光性のフォトレジスト膜を形成して所定のパターンを焼付け硬化する、

b) 次に、これを現像して目的とする形状のフォトレジストパターンを形成させる、

c) このフォトレジストパターンが形成された金属薄板面に塩化第二鉄溶液をスプレー噴射して金属露出部分を溶解することで微細孔を穿設する、

d) 最後にフォトレジスト膜を剥離する、という手順で実施され、目的とするシャドウマスクを得ることができ、このエッチング加工法によって被加工金属薄板を腐食溶解する過程では、図1に断面状態を示したように、深さ(D)方向に加えてサイドエッチング(S)と呼ばれる横方向への浸食広がりと同時に進行する。

後に反りを生じないシャドウマスク用金属板の製造方法。

【請求項2】 シャドウマスク用金属板が、重量割合にて

Cr: 9～20%, C: 0.15%以下, Mn: 0～1.0%,
Ti: 0～0.2%, Si: 0～1.0%, Al: 0～1.0%

【0005】 ここで、エッチング深さ(D)をサイドエッチング(S)で除した値を「エッチングファクター」と称している。即ち、図1のエッチング断面状態の模式図において

M: フォトレジスト膜のパターン幅、

W: エッチング加工後の溝幅、

S: サイドエッチング、

D: エッチング加工後の深さ

とすると、エッチングファクター(EF)の計算式は下記の数1の如くなる。

【0006】

【数1】

$$EF = \frac{D}{S} = \frac{D}{\frac{W-M}{2}}$$

【0007】 フォトエッチング加工法によってシャドウマスクのような精細な穿孔加工をするためには上述のサイドエッチングができるだけ少ない方が良く、そのため、シャドウマスク用としてはエッチングファクター(EF)の大きい金属材料であることが望ましい条件となる。

【0008】 ところで、シャドウマスク用素材である金属薄板は、一般に、素材金属を熱間圧延して板材としてからこれに冷間圧延と焼鈍を繰り返すことによって製造される。そして、焼鈍のままの状態では機械的性質が不十分な場合もあるため、最終的に所定の板厚と機械的強度になるように調質圧延を施すのが普通である。また、調質圧延された金属板の平坦度が悪いとシャドウマスクを架張する際に均一な張力を架けられずにシワができてしまうため、このような場合には、板の形状を矯正するために張力をかけながら曲げ戻しを繰り返して形状矯正(テンションレベラ)を施すことがある。

【0009】 しかし、上述のように冷間圧延又は形状矯正が施された金属板は、見掛け上は平坦な板であっても、エッチング加工により片面からの板厚除去(ハーフエッチング)が進んで行くと“反り”を生じるという問題があった。特に、形状矯正した後の金属板では、冷間圧延のままの状態に比べて平坦度が改善されてはいてもエッチング加工したときの反りはより大きくなることがあった。

【0010】 つまり、シャドウマスクに穿設されている微細孔は、図2に断面状態を示したように一般に電子銃側(電子線の入り側)では小さく開口し蛍光面側(電子

線の出側)は大きく開孔するように図られており、電子線を所定の蛍光面へ正確に導くように設計されているが、調質圧延等の冷間圧延や形状矯正を施して製造したシャドウマスク用金属板に常法通りのエッチング加工にて微細孔を穿孔すると、反りが生じるという不都合が生じがちであった。

【0011】シャドウマスクに反りがあると、ハンドリングの際に「扱い折れ」などの不良を生じやすくなったり、あるいはマスクを張り合わせるときに反り形状を修正する工程が必要になるなどの作業上の不具合が生じることになる。

【0012】上述のような「金属板に表裏面で非対称なエッチング加工を施すことによって生じる反り」を防止するための有効な手段としては、例えば特許第1783068号公報に開示されているような「冷間圧延後の金属板に降伏点以下の張力を与えながら材料の軟化温度以下で焼鈍する張力付与焼鈍法(いわゆるテンションアニール法)」が知られており、この方法によると鋼帯の平坦度矯正と同時に残留応力を低減させることが可能である。

【0013】しかしながら、テンションアニール法を実施するためには張力を付与するための装置や高張力通板に耐えられるような設備が必要であり、従って高価な専用に設計した設備が必要となる。

【0014】従って、エッチング加工後にも反りを生じないシャドウマスク用金属板の安価で安定した製造手段が切望されていた。

【0015】一方、シャドウマスク用金属薄板の材質としては、従前から低炭素鋼(低炭素アルミキルド鋼)が主流をなしていたが、この材料には「ブラウン管の連続使用により電子線が長時間にわたって照射されていると熱膨張を起し、そのため穿設されている微細孔が歪んでこの微細孔を通過した電子線が所定の蛍光体ドットからずれてしまう“ドーミング現象”と呼ばれる色ズレを生じがちである」という問題が指摘されている。そのため、熱膨張の程度が普通鋼の約 $1/10$ と小さいインバー合金(Fe-Ni インバー合金)がシャドウマスク用として使用されるようになってきたが、このインバー合金は高価な金属材料であるため経済性に劣るという問題があった。

【0016】また、最近、画面への映り込みが少なく、認視性に優れた平面型テレビジョンが注目を集めているが、この方式の場合にはシャドウマスクは“張力をかけて保持した状態”でブラウン管に組み込まれるため熱膨張によるシャドウマスクの変形を防止することが可能であり、従来のインバー合金より熱膨張係数が大きな材料であってもドーミング現象が起こりにくいという利点がある。しかし、その反面、上述の如くシャドウマスク自体に高い張力がかけられるために高強度の金属材料が要求される。また、シャドウマスクをブラウン管に組み込

む際には張力が付与された状態で500℃程度の加熱工程を経るため、高架張力シャドウマスク用材料には高温での塑性変形が少ないことも要求された。

【0017】更に、これまで使用されていた低炭素鋼やインバー合金は耐食性が十分でなくて発錆しやすいので、通常は防錆剤を塗布した状態で保管しなければならなかった。そのため、保管時にも発錆しにくい耐食性に優れたシャドウマスク用材料に対する要望も強まっている。

【0018】なお、特開昭63-255340号公報には、“組み立て作業時や使用時に容易に変形することのない高い耐力”と“使用時の熱歪による塑性変形を生じることのない十分な弾性伸び”を有するフラットテンションシャドウマスク用材料であるとして「1.0~4.0%のCuを含むと共に残部がFe及び不可避免不純物から成る金属材料」が提案されているが、この材料は0.2%耐力が50kgf/mm²(490MPa)以上であることを特徴としているものの、熱膨張係数は本質的に低炭素鋼と変わらないのでドーミング現象の抑制という点では十分なものではなかった。また、耐食性の面でも低炭素鋼やインバー合金と同等であり、保管時に防錆油の塗布を必要とすることには変わりのない材料であった。

【0019】勿論、フォトリソ加工法によって精細な穿孔加工を行うシャドウマスク用金属板では、前述したサイドエッチングはできるだけ少ない方が良く、従ってエッチングファクター(EF)の大きい金属材料であることが望ましい条件となることは先にも説明した通りである。また、金属材料中に多量の介在物が存在すると、エッチング加工を施した場合に介在物近傍が不均質に溶解してしまい穿孔形状が不揃いになってしまうので精細な穿孔加工は困難になる。そのため、介在物が極力少ない材質であることもシャドウマスク用材料として必要な条件である。

【0020】従って、熱膨張率が低炭素鋼材よりも小さく、価格がインバー合金材よりも安価であり、かつ高温での塑性変形量が少なく、高架張力状態で用いられるシャドウマスクとしても十分に満足できる高強度を備え、更にエッチング加工性にも優れたシャドウマスク用金属板に対する要望も益々高くなっているのが現状であった。

【0021】このようなことから、本発明が目的としたのは、エッチング加工後にも反りを生じない形状安定性に優れたシャドウマスク用金属板の低コストで安定した製造手段を確立することであり、更には、熱膨張率が低炭素鋼よりも小さく、価格がインバー合金よりも安価で、かつ高温での塑性変形量が少なく、高架張力シャドウマスクとしても十分に満足できる高強度、優れたエッチング加工性とエッチング加工後の形状安定性を備えたシャドウマスク用金属板の低コストで安定した製造手段をも確立することであった。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、次の(a)～(c)項で示すような知見を得ることができた。

(a) 調質圧延のような冷間圧延が施された金属板では、その表面が圧延ロールで優先的に延ばされるため金属板表面に伸張応力が内部応力として蓄積される。また、テンションレベラ等で形状矯正を行った金属板も、曲げ戻し加工によって金属板表面に圧縮応力が蓄積されてしまう。そして、上述のように内部応力が蓄積された状態の金属板は、見掛け上は平坦な板であっても、エッチング加工により片面からの板厚除去（ハーフエッチング）が進んで行くと溶解除去された板厚に相応する応力が開放されて表裏面の応力バランスが崩れてしまい、これが板の“反り”となって現れる。特に、図2を示しながら先に説明したように、エッチング加工によってシャドウマスク用金属板に穿設する微細孔は片面側が小さく開孔し他面側が大きく開孔するように設計されているので、このような微細孔を穿設すべく“調質圧延のような冷間圧延や形状矯正が施されたシャドウマスク用金属板”にエッチング加工を施すと、溶解による“蓄積されている応力の開放量”が大孔側と小孔側とで非対称となってしまう、そのため応力のバランスが崩れて目立った反りを生じてしまうことになる。

Cr: 9～20%, C: 0.15%以下, Mn: 0～1.0%,
Ti: 0～0.2%, Si: 0～1.0%, Al: 0～1.0%

を含むと共に残部がFe及び不可避免の不純物から成り、かつ不可避免の不純物のうちのP及びSの含有量がそれぞれP: 0.05%以下, S: 0.03%以下

を満足する化学組成のステンレス鋼で構成されることを特徴とする、前記1)項記載のエッチング加工後に反りを生じないシャドウマスク用金属板の製造方法。

【0024】ここで、前記1)項の発明に係るシャドウマスク用金属板の材質としては特に制限はなく、低炭素鋼、インバー合金、Cu-Fe合金等といったシャドウマスク用材料の何れを適用しても“エッチング加工後にも反りを生じないシャドウマスク用金属板”を安定製造することが可能であるが、前記2)項の発明に係るステンレス鋼を適用すればより高性能のシャドウマスク用金属板を得ることができる。

【0025】

【作用】以下、本発明において、冷間圧延（調質圧延等）もしくは形状矯正を施した後のシャドウマスク用金属板に施す焼鈍の温度あるいはシャドウマスク用ステンレス鋼板の化学組成を前記の如くに規定した理由を、その作用と共に説明する。

【0026】[A] 焼鈍温度

先にも説明したように、調質圧延等の冷間圧延やテンションレベラ等による形状矯正が施されたシャドウマスク用金属板には強い内部残留応力が蓄積されており、これ

(b) しかしながら、調質圧延のような冷間圧延や形状矯正が施されて強い内部残留応力を蓄積しているシャドウマスク用金属板であっても、これを“再結晶化に至る以前の低い温度”で焼鈍すると内部残留応力は十分に緩和され、表裏面で非対象な微細孔をエッチング加工によって穿設しても反りを生じなくなるばかりか、シャドウマスクに必要な機械的強度が損なわれることもない。

(c) 更に、シャドウマスク用金属板の材質として「Fe中に規制された特定量のCrと微量のCを含有させると共に、必要により微量のMn, Ti, SiあるいはAlをも含有させ、かつ不可避免の不純物であるP及びSの含有量を低値に規制したステンレス鋼」を適用すると、熱膨張係数が低く、機械的性質、エッチング加工性（微細エッチング加工性、孔形状の均一性）並びに耐食性が共に優れた高性能のシャドウマスク用材料が得られる。

【0023】本発明は、上記知見事項等を基にしてなされたものであり、次の「シャドウマスク用ステンレス鋼板の製造方法」を提供するものである。

- 1) 冷間圧延もしくは形状矯正を施した後のシャドウマスク用金属板に、板温到達温度が550～650℃の焼鈍を施すことを特徴とする、エッチング加工後に反りを生じないシャドウマスク用金属板の製造方法。
- 2) シャドウマスク用金属板が、

がエッチング加工によって“電子線通過のための表裏面で孔径の異なる非対象な微細孔”を穿設した際の反り発生の原因となるが、このようなシャドウマスク用金属板に対し、従来は折角の機械的強度が損なわれるとして注目もされなかった焼鈍を特に“再結晶化に至る以前の低い温度（550～650℃）”で施すと、シャドウマスクに必要な機械的強度が損なわれることなく、内部残留応力が緩和され、表裏面で非対象な微細孔をエッチング加工によって穿設しても反りを生じることがなくなる。

【0027】なお、この場合の焼鈍温度は、金属板の到達温度で550℃未満であると残留応力を十分に解消できないため反りの防止効果が得られず、一方、板温で650℃を越えると金属板の軟質化あるいは再結晶化が始まって架張力をかけるシャドウマスクに必要なとされる機械的強度を維持することができなくなる。従って、焼鈍温度を板温到達温度で550～650℃と定めたが、反り量をできるだけ少なくするためには600℃以上とするのが望ましい。焼鈍時間については、板温が550～650℃に到達してから30秒間程度以上の保持で良いが、余り長時間の保持では材料の軟質化を招くおそれがあることから、実際上は10分程度以内に止めるのが好ましい。ここで、以上の焼鈍条件は、従来公知の低炭素鋼、インバー合金、Cu-Fe合金等といったシャドウマスク用材料や本発明で提案するシャドウマスク用ステンレ

ス鋼材の何れにも適合するものであることは言うまでもない。

【0028】ところで、シャドウマスクをブラウン管に組み込む際には張力を付与した状態で500℃程度の加熱履歴を経ることになるので、高温での塑性変形に伴う張力の緩みが懸念される。しかしながら、本発明法によって製造されるシャドウマスクは550～650℃で焼鈍を施してあるので、架張した状態にあっても前記焼鈍温度より低い温度で加熱している限りにおいては塑性変形は生じず、付与された張力は維持されるという利点もある。

【0029】なお、上記焼鈍は、ステンレス鋼帯の製造に用いられるような光輝焼鈍炉を用いても容易に実施することができるので、格別な処理コストの上昇につながらない。

【0030】[B] シャドウマスク用ステンレス鋼板の化学組成

本発明においては、シャドウマスク用金属板として「Cr: 9～20%, C: 0.15%以下, Mn: 0～1.0%, Ti: 0～0.2%, Si: 0～1.0%, Al: 0～1.0%を含むと共に残余Fe及び不可避免の不純物から成り、かつ不可避免の不純物のうちのP及びSの含有量がそれぞれP: 0.05%以下, S: 0.03%以下を満足する化学組成のステンレス鋼板」を適用することにより一段と高性能のシャドウマスク用金属板を得ることができるが、これら成分の含有量範囲は次の理由に基づいて規定した。

【0031】a) Cr

Crには、鋼板の熱膨張係数を低下させると共に、耐食性を向上させる作用がある。そして、Cr含有量が増加するにつれて鋼板の熱膨張係数は低下し、耐食性は向上するが、その含有量が9%未満では鋼板の熱膨張係数は本質的に低炭素鋼板のそれと同程度なのでドーミング現象を抑制するには十分ではない。更に、この場合には鋼板の耐食性も十分ではなく、保管の際に発錆しやすいという問題もある。一方、Cr含有量の増加に伴いエッチングファクターは低下する傾向にあり、特にCr含有量が20%を超えるとシャドウマスクのような精細なエッチング加工を要する用途には不向きになってしまう。また、Cr含有量が20%を超えるとエッチング溶解速度も極端に低下してしまい、フォトエッチング加工工程における生産性を悪化させる要因にもなる。このような理由から、Cr含有量は9～20%と定めたが、Cr含有量が多くなると熱間加工性が低下して生産性が悪くなることや、Cr自体が比較的高価な原料であること等から、9～13%の範囲が望ましい領域と言える。

【0032】b) C

Cは、極く微量が含有されても鋼板に強度（特に高温強度）向上効果がもたらされ、Cを含有させることによって鋼板を薄くすることが可能になる。なお、C含有量を増加するとエッチングファクターの低下を招くが、鋼板

を薄肉化すればエッチングが早く終わるので、本発明の規制量（0.15%以下）内であれば不都合なサイドエッチングを進行させることなく微細孔を穿設することは十分に可能である。しかしながら、C含有量が0.15%を超えるとエッチングファクターが極端に低下してしまい、シャドウマスクを加工するには不向きになってしまう。従って、C含有量の上限を0.15%と規定したが、特に孔径の小さな高精細型のシャドウマスクを製造する場合にはC含有量は0.05%以下に規制するのが望ましく、また強度的な観点から高架張力シャドウマスク用としては少なくとも0.003%以上の含有量を確保するのが望ましい。

【0033】c) Mn

Mnは溶鋼の脱酸処理のために必要に応じて添加される成分であり、特にSiと共存させた場合に脱酸効果が高まるが、その含有量が1.0%を超えると鋼板を硬化して加工性を低下させるだけでなく、経済的にも不利となる。従って、Mn含有量は0～1.0%と定めた。

【0034】d) Ti

Tiは鋼板の加工性や耐食性を向上する作用を有しており、そのためより良好な加工性や耐食性が望まれる場合に必要に応じて含有させても良い成分であるが、鋼板中に過剰に存在すると非金属介在物が増加して均一な穿孔形状が得られなくなる。従って、Ti含有量は0～0.2%と定めた。

【0035】e) Si

Siは溶鋼の脱酸処理のために必要に応じて添加される成分であるが、1.0%を超える過剰な含有量になると鋼が硬くて脆くなり、シャドウマスク用材料としては不適となる。従って、Si含有量は0～1.0%と定めた。

【0036】f) Al

Alも溶鋼の脱酸処理のために必要に応じて添加される成分であるが、過剰に添加すると鋼中の非金属介在物が増加してしまい、エッチング加工の際に介在物の周辺部が不均質余分に溶解されてしまうおそれが出てくる。従って、Al含有量は0～0.1%と定めた。

【0037】g) P及びS

P及びSは共に不可避免的に鋼板中に随伴される不純物元素であり、多量に含有されると非金属介在物を生じてその近傍が不均質エッチングの起点となる。従って、上記弊害の程度が比較的少ないP: 0.05%以下, S: 0.03%以下の領域にP及びSの含有量をそれぞれ規制することと定めた。

【0038】なお、上述した本発明に係るシャドウマスク用ステンレス鋼板素材は一般的なステンレス鋼板の製造工程に準じて製造することができる。つまり、まずVOD又はAODにて前述の成分に調整した溶鋼を連続铸造法又は造塊法の何れかの方法で铸造し、これを熱間圧延する。次いで、表面の酸化スケール除去と疵取りのために酸洗処理を行い、これに冷間圧延と焼鈍とを適宜繰り返して冷延板とする。そして、調質圧延あるいは更に

形状矯正を施して所望の板厚と強度を有するステンレス鋼薄板とする工程である。その後、本発明条件に従って焼鈍を施すことにより、高性能で、エッチング加工を施しても反りを生じないシャドウマスク用金属板が得られる。

【0039】本発明に係るシャドウマスク用ステンレス鋼板素材を適用して製造されたシャドウマスク用ステンレス鋼板は、熱膨張係数が従来の低炭素アルミキルド鋼板より低く、ブラウン管を構成する蛍光体ガラスの熱膨張係数 $9.1 \sim 9.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ に近くなる上、高温での塑性変形も少ないので、これを用いたシャドウマスクの高架張力の効果と相まって両者の相対的な位置ズレが少なくなり、そのためドーミング現象は生じにくくなる。また、本発明に係るシャドウマスク用ステンレス鋼板素材を適用して製造されたシャドウマスク用ステンレス鋼板は、従来の低炭素鋼やインバー合金の板材に比較して機械強度が本質的に高いのでシャドウマスクの薄肉化が可能であり、高架張力シャドウマスク用材料としてより優れたものである。

【0040】更に、本発明に係るシャドウマスク用ステ

ンレス鋼板素材を適用して製造されたシャドウマスク用ステンレス鋼板では、Cr及びCの含有量を特定範囲に規定することでエッチングファクターの極端な低下を招くことなく精細なエッチング加工を可能にしており、また微量元素の含有量を規定して介在物を低減することによって介在物近傍の不均質なエッチング溶解を抑制して均一なエッチング加工をも可能としている。しかも、従来使用されていた低炭素鋼板やインバー合金板等に比べて本質的に耐食性に優れており、保管時に防錆油を塗布する必要がないという利点も有している。

【0041】続いて、本発明を実施例によってより具体的に説明する。

【実施例】【実施例1】まず、常法に従って表1に示す化学組成を有した各金属板a～c（即ち本発明素材に係る新規提案素材ステンレス鋼板、従来の低炭素鋼板及び従来のインバー合金板：何れも厚さ0.15mmの冷延板）を製造した。

【0042】

【表1】

金属板の種別	化 学 成 分 (重量%)											備 考
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	sol. Al	N	Fe及び他の不可避不純物	
a	0.024	0.40	0.54	0.017	0.012	0.24	11.8	0.015	0.003	0.016	残	新規提案素材鋼板
b	0.004	0.04	0.25	0.03	0.020	—	—	—	0.06	0.011	残	低炭素鋼板
c	0.003	0.02	0.27	0.005	0.010	36.2	0.02	0.016	0.004	0.001	残	インバー合金板

【0043】次に、これら金属冷延板をそれぞれ表2に示す加工率で調質圧延し、更に焼鈍処理（板温が600℃に到達した状態にて30秒間保持）を施してシャドウ

マスク用金属板A～Cを得た。

【0044】

【表2】

金属板の種別	素 材 金属板	冷延（調質圧延）の加工率（%）	焼 鈍 条 件		反りの曲率 (mm^{-1})	熱膨張係数 ($\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)	0.2%耐力 (MPa)		備 考
			到達板温 (°C)	保持時間 (秒)			常温	450°C	
A	a	20	600	30	-0.0019	10.5	545	435	新規提案鋼板
B	b	20	600	30	-0.0018	11~12	490	340	低炭素鋼板
C	c	15	600	30	-0.0020	≤ 2	400	240	インバー合金板

【0045】そして、このようにして得られた各金属板A～Cにつき、まずハーフエッチング処理後の反り発生状態を調査した。この調査は次の手法で実施した。即ち、まず前記金属板A～Cから「12mm幅×100mm長さ」の短冊状試験片を切り出し、その片面をフッ素樹脂テープにてシールした。続いて、この試験片を50℃、比重1.48g/cm³の塩化第二鉄溶液に浸漬し、シールしていない面を板厚の1/2に到達するまで溶解（ハーフエッチング）した。最後に、裏面のシールを剥がし、試験片の反り量（曲率）を測定した。

【0046】なお、図3は各種の“ハーフエッチング処理後の試験片”の状態を説明した模式図であって、材料により（即ち材料に蓄積されている内部応力により）ハーフエッチング処理後の試験片は図3の(a)で示すように「エッチング面が凸形状に反るもの」と図3の(b)で

示すように「エッチング面が凹形状に反るもの」とがあることを示しているが、試験片の反り量はこの“反りの曲率（反りの半径の逆数）”を測定することにより把握した。そして、ハーフエッチング処理後にエッチング面が凹形状となったものには“+”符号を、またエッチング面が凸形状となったものには“-”符号をそれぞれ付して表示することとした。この場合、反りの曲率が符号に関わらず0.003mm⁻¹以下（試験片を吊り下げたときに100mm長さ当りの反り量が15mm以下）であればシャドウマスク用として実用上は問題のないレベルであることを確認している。

【0047】更に、これとは別に、得られた前記各金属板A～Cにつき熱膨張係数と0.2%耐力の調査をも実施した。これらの調査結果を前記表2に併せて示す。なお、表2に示した熱膨張係数 α の値は20～100℃で

の平均値である。

【0048】表2に示される結果からも明らかなように、本発明法に従って調質圧延後に更に600℃（板温到達温度）で焼鈍処理したシャドウマスク用金属板は“ハーフエッチング処理後の反り量”が小さく、シャドウマスク用として満足できるものであることが分かる。

【0049】更に、表2に示される結果からは、本発明による新規提案のステンレス鋼板Aでは、熱膨張係数は低炭素鋼板のそれに比べて小さく、蛍光体ガラスの値（ $9.1 \sim 9.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ）に近いことも確認できる。また、上記本発明による新規提案のステンレス鋼板Aは、常温0.2%耐力が低炭素鋼板やインバー合金板に比べて高い値となっている上、450℃加熱状態における0.2

%耐力も高いので、シャドウマスク組み込み加工時の熱履歴を経た後でも塑性変形を殆ど生じないことも明らかである。

【0050】〔実施例2〕表3に示す各種化学組成の鋼を真空溶製し、これらを铸造した後、熱間圧延と酸洗を施してから更に冷間圧延と焼鈍を繰り返してそれぞれ0.15mm厚の冷延板を得た。続いて、これらに調質圧延を施して板厚が0.12mmの冷延板とした後、更に焼鈍処理（板温が600℃に到達した状態にて30秒間保持）を施して薄鋼板を製造した。

【0051】

【表3】

編 号	化 学 組 成 (重量%)										Fe及び他の不可避不純物
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	sol. Al	N	
(1)	0.035	0.40	0.54	0.017	0.021	0.24	0.02	0.011	0.003	0.020	残
(2)	0.028	0.41	0.52	0.025	0.025	0.26	2.4	0.018	0.004	0.017	残
(3)	0.037	0.44	0.42	0.024	0.011	0.23	6.2	0.016	0.004	0.014	残
(4)	0.030	0.43	0.52	0.021	0.024	0.24	9.1	0.021	0.004	0.034	残
(5)	0.024	0.40	0.54	0.017	0.012	0.24	11.8	0.016	0.003	0.016	残
(6)	0.046	0.44	0.56	0.018	0.014	0.23	14.6	0.031	0.003	0.015	残
(7)	0.026	0.43	0.44	0.017	0.012	0.19	18.4	0.019	0.004	0.024	残
(8)	0.031	—	—	0.021	0.018	0.21	11.9	—	—	0.021	残
(9)	0.028	0.46	0.53	0.018	0.022	0.24	11.7	—	—	0.018	残
(10)	0.046	0.48	0.48	0.016	0.024	0.27	23.4	0.027	0.003	0.036	残
(11)	0.041	0.43	0.41	0.019	0.019	0.22	27.3	0.016	0.003	0.031	残
(12)	0.039	0.47	0.54	0.022	0.016	0.24	32.1	0.010	0.004	0.018	残

【0052】次に、得られた各薄鋼板（鋼板1～12）につき、実施例1と同様の手法でハーフエッチング処理後の反り発生状態を調査したが、何れの薄鋼板も反りの曲率は -0.002mm^{-1} 以下であることが確認された。

【0053】更に、得られた各薄鋼板（鋼板1～12）について、熱膨張係数 α （ $\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ：20～100℃での平均値）を測定すると共に、“ドローリング現象の起こりやすさ”、“エッチング特性（エッチング加工性）”並びに“耐食性”の評価も行った。

【0054】なお、本実施例では熱膨張係数 α を“ドローリング現象の起こりやすさの指標”とし、

- ：熱膨張係数 α が10.7未満のもの、
 - △：熱膨張係数 α が10.7以上かつ11.0未満のもの、
 - ×：熱膨張係数 α が11.0以上のもの、
- と評価した。

【0055】また、エッチング特性は次の手法により評価した。即ち、まず脱脂洗浄した鋼板表面に10ミクロン厚さでフォトレジスト膜を塗布し、前述の図1で示したような0.1mm幅の溝状パターン（M）を形成した。続いて、ここに温度50℃、比重1.48g/cm³の塩化第二鉄

溶液をスプレー噴射してエッチング加工を行った。そして、最後に表面のフォトレジスト膜を除去し、鋼板上にエッチングで形成された溝の幅（W）及び深さ（D）を測定し、エッチングファクター（EF）を算出した。本実施例では、エッチング深さが0.06mmに達した時のエッチングファクターを算出し、

- ：エッチングファクター（EF）が2.2以上、
 - △：エッチングファクター（EF）が1.8以上で2.2未満、
 - ×：エッチングファクター（EF）が1.8未満、
- としてエッチング特性を評価した。

【0056】そして、耐食性の評価は次の手法により実施した。即ち、“温度50℃の3%NaCl水溶液に冷延板を1時間浸漬した後で1時間乾燥する操作”を繰り返した場合に冷延板が発錆するまでの繰り返し回数をカウントし、これを耐食性の評価基準とした。なお、この発錆試験において、浸漬、乾燥を3回以上繰り返しても発錆しなければ実用上は問題のない耐食性を有すると判断される。従って、本実施例では、

- ：乾燥繰り返し回数が3回以上で発錆したもの、

×：乾燥繰り返し回数が3回未満で発錆したもの、
として耐食性を評価した。これらの評価結果を表4に示す。

【0057】

【表4】

鋼板 種別	適用 鋼種	熱膨張特性		エッチング特性		耐食性	
		熱膨張係数 α ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	評価	EF	評価	繰返し数(回)	評価
鋼板1	(1)	11.5	×	2.6	○	1	×
鋼板2	(2)	11.3	×	2.6	○	1	×
鋼板3	(3)	10.9	△	2.5	○	2	×
鋼板4	(4)	10.6	○	2.4	○	4	○
鋼板5	(5)	10.5	○	2.3	○	4	○
鋼板6	(6)	10.4	○	2.3	○	5	○
鋼板7	(7)	10.4	○	2.1	○	7	○
鋼板8	(8)	10.6	○	2.4	○	4	○
鋼板9	(9)	10.6	○	2.3	○	4	○
鋼板10	00	10.3	○	1.9	△	10以上	○
鋼板11	01	10.4	○	1.7	×	10以上	○
鋼板12	02	10.4	○	1.5	×	10以上	○

【0058】表4に示される結果からは、本発明による新規提案のステンレス鋼板（鋼板4～9）は何れも熱膨張係数が蛍光体ガラスに近く、かつエッチング特性（エッチングファクターEF）及び耐食性も良好であり、シャドウマスク用材料として好適であることが分かる。

【0059】【実施例3】まず表5に示す化学組成の鋼

を真空溶製して casting した後、熱間圧延と酸洗を施してから更に冷間圧延と焼鈍を繰り返して0.15mm厚の冷延板を得た。

【0060】

【表5】

化 学 成 分 (重量%)									
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	sol. Al	N	Fe及び他の不可避不純物
0.024	0.40	0.54	0.017	0.012	11.8	0.016	0.003	0.016	残

【0061】続いて、これに調質圧延を施して板厚が0.12mmの冷延板とした後、更にこれを架張しながら曲げ戻し加工をすることで形状矯正を行った。次に、このように形状矯正した複数の鋼板に対し、表6に示す各温度に加熱して該温度に30秒間保持する条件の焼鈍処理を施した。

【0062】そして、焼鈍処理後の各鋼板から「12mm幅×100mm長さ」の短冊状試験片を切り出し、その片

し、シールしていない面を板厚の $1/2$ に到達するまで溶解（ハーフエッチング）した。最後に、裏面のシールを剥がし、試験片の反り量（曲率）を測定した。また、焼鈍処理後の各鋼板につき、機械的性質の代表値として鋼板断面におけるビッカース硬度（荷重100g）も測定した。これらの測定結果を、“調質圧延後の鋼板についての測定値”及び“形状矯正後の鋼板についての測定値”と共に表6に併記した。

【0063】

【表6】

試験番号	試験に供した鋼板	焼 鈍 条 件		反りの曲率 (mm ⁻¹)	ビッカース硬度 (Hv 100g)
		到達板温 (°C)	保持時間 (秒)		
比較例	①	*調質圧延後の鋼板	—	—	211
	②	*形状矯正後の鋼板	—	—	210
	③	焼鈍処理後の鋼板	* 500	30	+0.0311
	④		* 520	30	+0.0083
本発明例	⑤		550	30	+0.0030
	⑥		580	30	+0.0024
	⑦		600	30	+0.0018
	⑧		650	30	+0.0012
比較例	⑨		* 680	30	+0.0005以下
	⑩		* 730	30	+0.0005以下

(注) *印は、本発明で規定する条件から外れていることを示す。

【0064】表6に示される結果からは、調質圧延後の鋼板及び形状矯正後の鋼板では共にハーフエッチング処理後に著しい反りが発生することを確認できる。特に、形状矯正によって反りの形状は凹形状(－)から凸形状(＋)に反転し、反り量(曲率)の絶対値も大幅に増加していることが分かる。

【0065】そして、「ハーフエッチング処理後の反りの曲率が符号に関わらず0.003mm⁻¹以下(試験片を吊り下げたときに100mm長さ当りの反り量が15mm以下)であればシャドウマスク用鋼板として実用上は問題のないレベルである」ということを踏まえて表6に示される結果を検討すると、次の事項も明らかである。即ち、形状矯正した鋼板に焼鈍を施すことにより反り量は低下するが、焼鈍温度が到達板温で550℃未満であると、得られる鋼板の形状安定性は実用に耐えられるまでには達していない。これに対して、焼鈍温度が到達板温で550～650℃の範囲であると、エッチング加工後の反り量は実用上問題のないレベルに納まる。一方、焼鈍温度が到達板温で650℃を越えると、エッチング加工後の反り量は極めて小さくなっているが、ビッカース硬度が

極端に低下しており、機械的強度を満足しなくなっている。

【0066】

【効果の総括】以上に説明した如く、この発明によれば、エッチング加工後にも反りを生じない形状安定性に優れたシャドウマスク用金属板を低コストで安定して提供することや、更には熱膨張率が低炭素鋼よりも小さく価格がインバー合金よりも安価であって、高温での塑性変形量が少なく、高強度で、かつ優れたエッチング加工性とエッチング加工後の形状安定性を備えたシャドウマスク用金属板の安定提供も可能となるなど、産業上有用な効果がもたらされる。

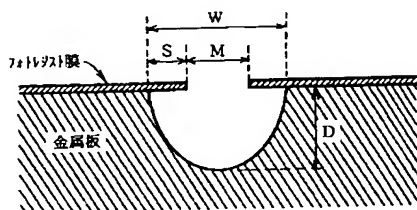
【図面の簡単な説明】

【図1】フォトエッチング加工された金属板の断面状態を説明した模式図である。

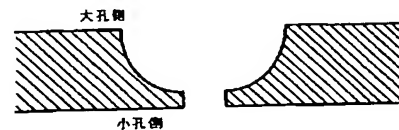
【図2】シャドウマスクの断面を模式的に示した図である。

【図3】ハーフエッチング処理(金属板の板厚tに対して1/2まで溶削除去する処理)後の試験片の状態を説明した模式図である。

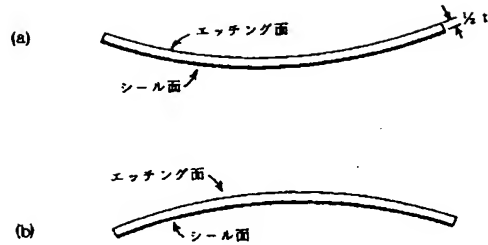
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 青木 正紘
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
住友金属工業株式会社内

(72)発明者 柘植 信二
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
住友金属工業株式会社内

(72)発明者 安達 和彦
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
住友金属工業株式会社内

(72)発明者 有元 望
大阪府高槻市氷室町3丁目3番5号 松下
電子工業株式会社内

Fターム(参考) 4K037 EA01 EA04 EA05 EA06 EA12
EA15 EA23 EA25 EA27 EA31
EB06 FJ04
5C027 HH02 HH03